

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-2818

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 1 G 23/053

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 1 G 23/053

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数10 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-178600

(22) 出願日 平成8年(1996)6月18日

(31) 優先権主張番号 95-16237

(32) 優先日 1995年6月19日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 592127149

韓国科学技術院

大韓民国大田広域市儒城区九城洞373-1
番地

(72) 発明者 金 宗熙

大韓民国大田広域市儒城区弓洞395-3タ
ソルアパート103棟401号

(72) 発明者 金 渡▲キョン▼

大韓民国大田広域市儒城区新城洞153ハナ
アパート101棟802号

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外2名)

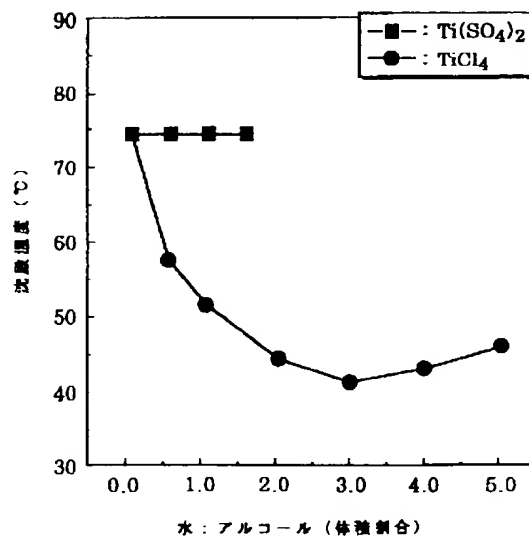
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水とアルコールの混合溶媒中のチタン塩溶液からの結晶質チタニア粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 環境汚染の問題を避けることができ、微粉砕工程を省略することが可能であって、制御された粒子形状、粒径及び粒径分布を有する微細で均一な粒径の結晶質のチタニア粉末を製造するための改良された方法を提供する。

【解決手段】 水とアルコールの混合溶媒にチタン塩を溶解し、得られた溶液を15～75℃に加熱して水酸化チタンの沈殿物を形成し、該水酸化チタン沈殿物を結晶化することによる結晶質のチタニア粉末の製造方法。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記工程を含むアナターゼ相のチタニア粉末の製造方法：

(a) 水とアルコールの混合溶媒中にチタン塩を入れた溶液を準備し；

(b) 得られた溶液を約15～75℃に加熱して、水酸化チタンの非晶質の沈殿を形成し；

(c) 得られた沈殿物を150～200℃、1～10気圧で水熱的に結晶化する。

【請求項2】下記工程を含むルチル相のチタニア粉末の製造方法：

(a) 水とアルコールの混合溶媒中にチタン塩を入れた溶液を準備し；

(b) 得られた溶液を約15～75℃に加熱して、水酸化チタンの非晶質の沈殿を形成し；

(c) 得られた水酸化チタンの沈殿物を、600～800℃で1時間、焼く。

【請求項3】チタン塩が、塩化チタン、オキシ塩化チタン、硫酸チタン、及びオキシ硫酸チタンからなる群から選ばれたものである請求項1又は2に記載のチタニア粉末の製造方法。

【請求項4】アルコールが炭素数1～4の低級アルコールであり、混合溶媒における水とアルコールの混合割合が約1：0～約1：5（v/v）である請求項1又は2に記載のチタニア粉末の製造方法。

【請求項5】チタン塩が硫酸チタンまたはオキシ硫酸チタンであり、混合溶媒における水とアルコールの混合割合が約1：0.5～約1：1.5である請求項1又は2に記載のチタニア粉末の製造方法。

【請求項6】チタン塩が塩化チタンまたはオキシ塩化チタンであり、混合溶媒における水とアルコールの混合割合が約1：0.5～約1：5.0である請求項1又は2

2

に記載のチタニア粉末の製造方法。

【請求項7】チタン塩の溶液が約0.1～約0.3Mの濃度である請求項1又は2に記載のチタニア粉末の製造方法。

【請求項8】アルコールがプロパノールである請求項5に記載のチタニア粉末の製造方法。

【請求項9】アルコールがプロパノールである請求項6に記載のチタニア粉末の製造方法。

【請求項10】マイクロ波で急速加熱を行なう請求項1又は2に記載のチタニア粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、結晶質のチタニア（ TiO_2 ）粉末の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、出発原料としてのチタン塩及び溶媒としての水とアルコールの混合物を用い、沈殿粒子の形状、粒度、粒度分布などを制御することにより、微粉砕（milling）を行なうことなく結晶質のチタニア粉末を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】チタニア、酸化亜鉛、酸化鉛等の無機化合物は、優れた光散乱効果と光遮断力を有する白色顔料の材料として広く用いられてきた。これらの内で、ルチル型のチタニアは、下記表1に示すように高い屈折率、油吸着性、着色力、及び強酸性乃至強塩基性雰囲気下での化学的安定性を有するために、最も広く用いられてきた。顔料としての使用に加えて、チタニアは、優れた白さを有し、容易に酸化／還元しやすいので、コーティング材料、光伝導体、光触媒等としても用いられてきた。

【0003】

【表1】

	TiO ₂		ZnO	PbO
	アナターゼ	ルチル		
結晶系	正方晶	正方晶	六方晶	—
比重	3.9	4.2	5.5-5.7	6.8-6.9
屈折率	2.52	2.71	2.03	2.09
硬度	6.7	5.5-6	—	—
相対着色力	1300	1700	300	100
赤外吸収 (%, at 360nm)	67	90	93	—
反射率				
400nm	88-90	47-50	80-82	75-78
500nm	94-95	95-96	93-94	90-91
誘電率	31	114	—	—
融点	相転移	1858	—	—
化学的安定性				
HCl	不溶性	不溶性	溶解	溶解
NaOH	不溶性	不溶性	溶解	溶解

通常、チタニア粉末を得る方法としては、硫酸塩法 (sulfate process) 又は塩化物法 (chloride process) が行われてきた。

【0004】硫酸塩法は、硫酸水溶液中にイルメナイト ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) を溶解し、得られた溶液を95℃を超える温度で加水分解して非晶質の水酸化チタン ($\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) を形成し、該水酸化チタンを800~1000℃で、か焼し、該水酸化チタンを微粉砕して所望の相のチタニアを形成する工程を含むものである。

【0005】しかしながら、硫酸塩法でチタニア粉末を製造する場合には、多くの問題点が生じる。例えば、か焼した水酸化チタニウム沈殿物を微粉砕する際に、多くの不純物が混入する。この様な汚染によって、最終生成物の性質が大きく劣化する。更に、微粉砕工程において、粒子形状、粒径、粒径分布等の粒子の性質を制御することができない。従って、微粉砕された粒子は、不規則な形状で種々の粒径を有するものとなり、成形物の密度の低下を生じる。更に、か焼工程で要求される高温によって、製造コストの増加をもたらす。硫酸などの強酸の使用によって、環境汚染の問題を生じる。高温と強酸の使用を必要とする反応条件により、装置の激しい腐食を生じる。

【0006】デュポン (Du Pont) によって開発された塩化物法は、天然のルチル鉱石又は合成ルチル (純度90%) を高温でHClガスと反応させて四塩化チタンを形成し、得られた生成物をO₂ガスと反応させてチタニア粉末を形成する工程を含む。この塩化物法によれば、ルチル型のチタニア粉末が99.9%以上の純度で得られる。しかしながら、この方法は、粒子形状、粒径、及

*び粒径分布を簡単には制御できないという不利な点を有する。更に、この方法は、天然のルチル鉱石が限定された地域に集中するので、実用性は限られたものである。

【0007】セラミック製品の性質は、原料粉末の性質に大きく依存する。従って、粒子形状、粒径、粒径分布等の原料粉末の性質を制御するための広範囲の研究が成されてきた。

【0008】近年、環境汚染の問題を解決し、粉体の分散性を改善するために、アルコキシ化チタンを用いて、球状で均一な粒径のチタニア粉末を製造するための多くの研究が行われてきた。

【0009】イー・マチジェビク (E.Matijevic) 他、"プレパレーション アンド メカニズム オブ チタニウム ジオキサイド ハイドロゾルズ オブ ナロウサイズ ディストリビューション (Preparation and Mechanism of Titanium Dioxide Hydrosols of Narrow Size Distribution)"、ジャーナル オブ コロイド アンド インターフェイス サイエンス (J. Colloid and Interface Sci.), 61(2), 302-311, 1977 は、塩酸及び硫酸ナトリウムを含有する四塩化チタン水溶液を95℃で37日間熟成することを含む球状粒子のチタニア粉末を製造する方法を開示している。この粒子は、約1.5μmの均一な粒径を有するものである。熟成時間又は硫酸ナトリウム量が増加するに従って、粒径も増加する。

【0010】イー・エー・バリナー (E.A.Barringer) 他、"ハイ ピュアリティ、モノディスパースド TiO₂ パウダーズ バイ ハイドロゾルズ オブ チタニウム テトラエトキシド (High-Purity, Monodispers

ed TiO₂ Powders by Hydrosols of Titanium Tetraethoxide”、ラングミュアー (Langmuir) 1(4), 414-420, 1985 は、チタニウム アルコキシドをエタノールに溶解し、H₂Oを添加して得られた溶液を加水分解及び縮合することを含む、均一な粒径のチタニア粉末の製造方法を開示している。この粒子は、0.3~0.6 μmの平均粒径を有する。加水分解及び縮合は、添加する水の量によって制御される。この方法では、粒子形状、粒径及び粒径分布を制御するために、溶液のpH調節が必要である。

【0011】アルコキシドを用いるゾルーゲル法は、球状で微細な均一粒径の粉末が得られるという有利な点を有する。しかしながら、この方法によれば、空気中でも加水分解が激しく生じるので、反応条件を厳密に制御することが必要である。更に、この方法は、原料のアルコキシドが高価であるために未だ商業化されていない。従って、この方法は、これまでは、実験室規模で行われてきた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、より経済的なコストで、環境汚染の問題を生じることのない単純化されたチタニア粉末の製造方法が必要とされている。

【0013】本発明の目的は、環境汚染の問題を避けることができ、微粉砕工程を省略することが可能であって、制御された粒子形状、粒径及び粒径分布を有する微細で均一な粒径の結晶質のチタニア粉末を製造するための改良された方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、出発原料としての硫酸チタン及び塩化チタン等のチタン塩、並びに溶媒としての水とアルコールの混合物を用いることによって達成される。

【0015】本発明は、下記の工程を含む結晶質のチタニア粉末の製造方法を提供する：水とアルコールの混合溶媒にチタン塩を溶解し；得られた溶液を15~75℃に加熱して水酸化チタンの沈殿物を形成し；該水酸化チタン沈殿物を結晶化する。

【0016】より詳しくは、本発明は、下記の工程を含むアナターゼ相のチタニア粉末の製造方法を提供する：

(a) 水とアルコールの混合溶媒中にチタン塩を入れた溶液を準備し；

(b) 得られた溶液を約15~75℃に加熱して、水酸化チタンの非晶質の沈殿物を形成し；

(c) 得られた水酸化チタンの非晶質の沈殿物を1~10気圧で150~200℃で水熱的に結晶化する。

【0017】更に、本発明は、下記の工程を含むルチル相のチタニア粉末の製造方法を提供する：

(a) 水とアルコールの混合溶媒中にチタン塩を入れた溶液を準備し；

(b) 得られた溶液を約15~75℃に加熱して、水酸

化チタンの非晶質の沈殿物を形成し；

(c) 得られた水酸化チタンの非晶質の沈殿物を、600~800℃で1時間、焼く。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明において出発原料として用いることができるチタン塩は、塩化チタン、オキシ塩化チタン (titanium oxychloride)、硫酸チタン、オキシ硫酸チタン (titanium oxysulfate) 等である。特に、四塩化チタン、オキシ塩化チタン、二硫酸チタン (titanium disulfate)、又はオキシ硫酸チタンが好ましい。

【0019】本発明で用いるアルコールは、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、3-ブタノール等の炭素数1~4個の低級アルコール等である。混合溶媒における水とアルコールの混合割合は、約1:0~約1:5の範囲である。この割合は、沈殿温度及び沈殿粒子の性質の制御において非常に重要である。

【0020】次いで、水とアルコールの混合溶媒中にチタン塩を入れた溶液を一定の温度に加熱して、水酸化チタンの沈殿物を形成する。沈殿温度は、水とアルコールの混合割合及びアルコールの種類に応じて変化する。

【0021】原料のチタン塩として塩化チタンまたはオキシ塩化チタンを用いる場合には、水だけを溶媒として用いる場合、即ち、水とアルコールの混合割合が1:0の場合に、約75℃で沈殿が形成される。水とアルコールの混合割合を約1:3まで増加させると、沈殿温度は徐々に約45℃に低下する。水とアルコールの混合割合が1:3を超えると、沈殿温度は再び上昇する。

【0022】硫酸チタンを原料物質として用いる場合には、水だけを溶媒として用いる場合、又は水とアルコールを各種の割合で混合する場合のいずれの場合にも、約75℃で、沈殿が形成される。即ち、水とアルコールの混合割合を変えても、沈殿温度はほとんど変化しない。

【0023】オキシ硫酸チタンを用いる場合には、水だけを溶媒として用いる場合に、約75℃で沈殿が形成される。水とアルコールの混合割合を1:1まで増加させると、沈殿温度は徐々に低下する。そして、水とアルコールの混合割合が1:1を超えると、沈殿温度は実質的に一定に維持される。

【0024】沈殿温度は、使用するアルコールの種類によって変わる。

【0025】原料のチタン塩として塩化チタンまたはオキシ塩化チタンを用いる場合には、水とエタノールの混合溶媒では約75℃で沈殿が生じる。水と3-ブタノールの混合溶媒を用いる場合には、水と3-ブタノールの混合割合を約1:5まで増加させると、沈殿温度は徐々に15℃に低下する。水とプロパノールの混合溶媒を用いる場合には、水とプロパノールの混合割合を約1:3まで増加させると、沈殿温度は徐々に約40℃に低下する。水とプロパノールの混合割合が1:3を超えると、沈殿温度は再び上昇する。

【0026】硫酸チタンまたはオキシ硫酸チタンを原料のチタン塩として用いる場合には、水とプロパノールの混合溶媒中で沈殿が形成される。しかしながら、溶媒として水とエタノール若しくはブタノールとの混合物を用いる場合には、沈殿は全く或いはほとんど形成されない。

【0027】上記方法によれば、粒子形状、粒径及び粒径分布等の沈殿粒子の性質は、水とアルコールの混合割合によって、制御することができる。

【0028】原料のチタン塩として硫酸チタンまたはオキシ硫酸チタンを用いる場合には、水とアルコールの混合割合が約1:0では、沈殿粒子は、いかなる特定の形状にもならない。混合割合が増加すると、沈殿粒子は徐々に球形に変化する。水とアルコールの割合が約1:0.5では、沈殿粒子は実質的に球形となる。水とアルコールの割合が約1:1まで増加すると、完全に球状で均一な粒径の粒子が沈殿する。水とアルコールの混合割合が約1:1.0を超えると、沈殿粒子は球形ではなくなる。水とアルコールの混合割合が約1:1.5を超えると、沈殿は、全く或いはほとんど形成されない。

【0029】塩化チタンまたはオキシ塩化チタンを原料のチタン塩として用いる場合には、水とアルコールの混合割合が約1:0では、沈殿粒子はいかなる特定の形状にもならない。割合が増加すると、沈殿粒子は徐々に球形に変化する。約1:0.5の混合割合では、沈殿粒子は実質的に球形となる。約1:5を超える混合割合では、沈殿粒子は完全な球形である。従って、塩化チタンまたはオキシ塩化チタンを、水とアルコールの混合割合が約1:1以上の混合溶媒に溶解する場合には、沈殿温度は使用するアルコールの種類によって変化するが、沈殿粒子の形状は球状である。

【0030】本発明による沈殿の形成は、加熱速度によって影響を受けることがある。沈殿粒子の粒径及び粒径分布は、加熱速度を増加すると減少する。

【0031】本発明によれば、沈殿粒子の粒径は、使用するチタン塩の濃度が増加すると大きくなる。この場合には、チタン塩の濃度が0.1M未満或いは0.3Mを超えると、粒子の凝集が生じることがある。従って、本発明の目的のためには、非凝集状態で均一な粒径のチタニア粉末を得るためには、チタン塩の好ましい濃度は、約0.1M〜約0.3Mの範囲である。

【0032】沈殿温度において、反応時間を増加すると、沈殿する粒子量が増加することがある。

【0033】原料のチタン塩として硫酸チタンまたはオキシ硫酸チタンを用いる場合には、反応時間を増加すると、沈殿量が徐々に増加する。しかしながら、塩化チタンまたはオキシ塩化チタンを原料のチタン塩として用いる場合には、沈殿開始後20分間は沈殿量が増加するが、その後、沈殿量は実質的に一定に維持される。

【0034】本発明によれば、沈殿した水酸化チタン粒

子は、0.5〜1 μ mの均一粒径で球形となる。X線回折による分析により、沈殿粒子は、立方晶の結晶系であることが示された。

【0035】水酸化チタンの沈殿物を、150〜200℃の高温及び1〜10気圧の高圧の条件下で水熱結晶化すると、アナターゼ型のチタニア粉末が得られる。或いは、水酸化チタンの沈殿物を、常法に従って、600〜800℃の温度の炉中で数時間、か焼すると、ルチル型結晶のチタニア粉末が得られる。ルチル型チタニア粉末の粒子は、か焼前のものと比べて、同一形状で小さい粒径を有する。

【0036】本発明によれば、低温でのアナターゼ相から高温でのルチル相への相転移が、例えば、600〜800℃という比較的低温で生じる。この温度範囲は、従来の方法における800〜1000℃よりかなり低い。

【0037】本発明によれば、沈殿が生じる際に、沈殿粒子の形状、粒径及び粒径分布について制御できるので、従来の方法で必須である微粉砕工程を必要としない。従って、微粉砕工程において生じることのある不純物による汚染の問題を避けることができる。本発明によれば、従来の方法における95℃より低い、15〜75℃という温度で短時間に沈殿が生じる。加えて、本発明は酸素ガスとの反応を必要とせず、連続的に行うことができる。従って、本発明は、従来の方法と比べて、より簡単で、より低コストである。更に、本発明の方法は、従来のアルコキシド法とは異なり、粒子の形状、粒径及び粒径分布を制御するために反応溶液のpH調節を必要としない。

【0038】

【実施例】以下に実施例を示して本発明を詳細に記載するが、これらの実施例は、本発明の例示であり、本発明の範囲を限定するために解釈されない。

【0039】実施例1

二硫酸チタン(チタニウム ジサルフェート)を、1:0、1:0.5、1:1.0及び1:1.5の各体積割合の水と1-プロパノールの混合溶媒中に溶解して、4種類の0.1M溶液を調製した。四塩化チタンを1:0、1:1、1:2、1:3、1:4及び1:5の各体積割合の水とプロパノールの混合溶媒中に溶解して、6種類の0.1M溶液を調製した。各溶液を2℃/分の一定速度で加熱しながら、沈殿が生じる温度を観察した。

【0040】同様に、0.1M四塩化チタン溶液、0.1Mオキシ塩化チタン溶液、及び0.1Mオキシ硫酸チタン溶液を上記方法と同様にして調製した。各溶液について、沈殿が生じる温度を観察した。

【0041】結果を図1及び図2に示す。二硫酸チタンについては、1-プロパノールを添加しない場合に、75℃で沈殿が形成された。添加する1-プロパノールの量を増加した場合であっても、沈殿温度は一定に維持された。四塩化チタンについては、1-プロパノールを添

加しない場合に、75℃で沈殿が形成された。水と1-プロパノールの割合を1:3まで増加すると、沈殿温度が徐々に40℃に低下した。水と1-プロパノールの割合が1:3を超えると、沈殿温度は再び上昇した。

【0042】オキシ硫酸チタンについては、1-プロパノールを添加しない場合に、約75℃で沈殿が形成された。水と1-プロパノールの割合が1:1まで増加すると、沈殿温度は徐々に70℃に低下した。水と1-プロパノールの割合が1:1を超えると、沈殿温度は約70℃で一定に維持された。オキシ塩化チタンについては、1-プロパノールを添加しない場合に、約75℃で沈殿が形成された。水と1-プロパノールの割合を1:3まで増加すると、沈殿温度は徐々に40℃に低下した。水と1-プロパノールの割合が1:3を超えると、沈殿温度は再び上昇した。

【0043】実施例2

粒子の形状の変化に対する水とアルコールの混合割合の影響を観察した。

【0044】1:0、1:0.5、1:1及び1:1.5の各体積割合の水と1-プロパノールの混合溶媒に二硫酸チタンを溶解して、4種類の0.1M溶液を得た。この溶液を2℃/分の一定速度で加熱して、沈殿粒子を形成した。沈殿粒子の顕微鏡写真を図3～図6に示す。図3、図4、図5及び図6は、それぞれ、水と1-プロパノールの割合が、1:0、1:0.5、1:1及び1:1.5の場合の顕微鏡写真である。これらの顕微鏡写真に示されている様に、水と1-プロパノールの割合が1:0の場合には、沈殿粒子は特定の形状にはならなかった。水と1-プロパノールの割合が1:0.5の場合に、実質的に球形の粒子が得られた。均一な粒径で球形の粒子は、水と1-プロパノールの割合が約1:1の場合に形成された。しかしながら、水と1-プロパノールの割合が約1:1.5の場合には、沈殿粒子は、完全な球形とはならなかった。

【0045】同様に、上記方法と同様にして、0.1Mの四塩化チタン溶液を調製し、沈殿粒子の形状を観察した。沈殿物の顕微鏡写真を図7～図10に示す。図7、図8、図9及び図10は、それぞれ、水と1-プロパノールの割合が、1:0、1:0.5、1:1及び1:1.5の場合の顕微鏡写真である。この顕微鏡写真に示されている様に、水と1-プロパノールの割合が1:0の場合*

*には、特定の形状にはならなかった。実質的に球形の粒子は、水と1-プロパノールの割合が約1:0.5の場合に得られた。水と1-プロパノールの割合が約1:1を上回ると均一な粒径で球形の粒子が形成された。

【0046】実施例3

四塩化チタンを1:0、1:1、1:2、1:3、1:4及び1:5の各体積割合の水とエタノールの混合溶媒に溶解して、6種類の0.1M溶液を調製した。これらの溶液を2℃/分の一定速度で加熱しながら、沈殿が生じる温度を観察した。図11に示した様に、沈殿温度は約75℃で一定に保たれた。

【0047】同様に、水と2-プロパノールの混合溶媒を用いること以外は、上記と同様にして、0.1M四塩化チタン溶液を調製し、沈殿温度を観察した。図11に示した様に、水と2-プロパノールの割合が1:3まで増加すると、沈殿温度は、約35℃まで徐々に低下した。水と2-プロパノールの割合が1:3を上回ると、沈殿温度は再び上昇した。

【0048】同様に、水と3-ブタノールの混合溶媒を用いること以外は、上記と同様にして、0.1M四塩化チタン溶液を調製し、沈殿温度を観察した。図11に示した様に、水と2-プロパノールの割合が1:5まで増加すると、沈殿温度は、約15℃まで徐々に低下した。

【0049】二硫酸チタンを用いること以外は、上記方法と同様にして、沈殿温度の変化に対する各種のアルコールの影響を観察した。その結果、溶媒として、水とエタノール又は3-ブタノールとの混合物を用いた場合には、沈殿は形成されなかった。しかしながら、水と2-プロパノールの混合溶媒を用いた場合には、水と2-プロパノールの混合割合に関係なく、沈殿温度は約75℃で一定であった。

【0050】実施例4

1:1の割合の水と1-プロパノールの混合物に四塩化チタンを溶解して、5種類の0.1M溶液を調製した。同様に、4種類の0.1Mの二硫酸チタン溶液を調製した。得られた溶液を、2℃/分、10℃/分、20℃/分、40℃/分及び70℃/分の速度で加熱した。得られた沈殿を観察した。結果を下記表2に示す。

【0051】

【表2】

加熱速度 (℃/分)	形状		平均直径 (μm)		粒径分布	
	TiCl ₄	Ti(SO ₄) ₂	TiCl ₄	Ti(SO ₄) ₂	TiCl ₄	Ti(SO ₄) ₂
2	球状	球状	3.2	4.0	3.5	3.5
10	球状	球状	1.3	1.5	2.0	1.3
20	球状	球状	0.8	1.0	1.6	1.2
40	球状	球状	0.7	1.0	1.5	1.15
70	球状	球状	0.6	0.8	1.2	1.15

11

上記表に示されている様に、加熱速度に関係なく、粒子形状は、常に、球形に保たれた。粒子の平均直径及び粒径分布は、加熱速度の増加に従って減少した。

【0052】別に、水と1-プロパノールの混合物中の0.1M四塩化チタン溶液を調製し、マイクロ波で加熱した。得られた沈殿物を観察した。沈殿粒子の顕微鏡写真を図12に示す。図12に示されている様に、図5の顕微鏡写真と比較すると、平均直径及び粒径分布は大きく減少している。

【0053】実施例5

水と1-プロパノールの混合溶媒に四塩化チタンを溶解して、各種の濃度の溶液を調製した。これらの溶液を、40℃/分の速度で別々に加熱した。得られた沈殿物を観察した。濃度の増加に伴って、沈殿粒子の大きさは増加し、凝集する傾向にある。結果を下記表3に示す。

【0054】

【表3】

濃度 (M)	平均直径 (μm)	形状
0.05	0.4	球状、凝集
0.1	0.7	球状、分散
0.2	0.75	球状、分散
0.3	0.75	球状、分散
0.4	0.9	球状、凝集
0.5	1.2	球状、凝集
0.7	2.0	不規則、凝集
1.0	3.0	不規則、凝集

表3に示されている様に、非凝集で均一な大きさの粒子の粉末は、0.1M~0.3Mの濃度で得られる。

【0055】実施例6

水と1-プロパノールの混合溶媒に四塩化チタンを溶解して、0.1M溶液を調製した。同様に、0.1Mの二硫酸チタン溶液を調製した。これらの溶液を別々に40℃/分の速度で加熱した。得られた沈殿量の変化を、反応時間の増加に従って観察した。結果を図13に示す。

【0056】実施例7

水と1-プロパノールの混合溶媒に二硫酸チタンを溶解して、0.1M溶液を調製した。得られた溶液を40℃/分の速度で加熱した。次いで、得られた水酸化チタンの沈殿について、180℃、10気圧で水熱結晶化を行った。X線分光写真法による解析によれば、生成物がアナターゼ相の結晶であることが示された。結果を図14に示す。

【0057】上記と同様にして0.1Mの二硫酸チタン

12

溶液を調製し、加熱した。得られ沈殿物を、800℃の炉中で空気中において2時間、焼した。X線分光写真法による解析によれば、生成物がルチル相の結晶であることが示された。結果を図15に示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】水とアルコールの混合割合による沈殿温度の変化を示すグラフ。

【図2】水とアルコールの混合割合による沈殿温度の変化を示すグラフ。

10 【図3】原料のチタン塩として(オキシ)硫酸チタンを用いた場合において、水とアルコールの混合割合による沈殿粒子形状の変化を示す粒子構造の写真。

【図4】原料のチタン塩として(オキシ)硫酸チタンを用いた場合において、水とアルコールの混合割合による沈殿粒子形状の変化を示す粒子構造の写真。

【図5】原料のチタン塩として(オキシ)硫酸チタンを用いた場合において、水とアルコールの混合割合による沈殿粒子形状の変化を示す粒子構造の写真。

20 【図6】原料のチタン塩として(オキシ)硫酸チタンを用いた場合において、水とアルコールの混合割合による沈殿粒子形状の変化を示す粒子構造の写真。

【図7】原料のチタン塩として(オキシ)塩化チタンを用いた場合において、水とアルコールの混合割合による沈殿粒子形状の変化を示す粒子構造の写真。

【図8】原料のチタン塩として(オキシ)塩化チタンを用いた場合において、水とアルコールの混合割合による沈殿粒子形状の変化を示す粒子構造の写真。

【図9】原料のチタン塩として(オキシ)塩化チタンを用いた場合において、水とアルコールの混合割合による沈殿粒子形状の変化を示す粒子構造の写真。

【図10】原料のチタン塩として(オキシ)塩化チタンを用いた場合において、水とアルコールの混合割合による沈殿粒子形状の変化を示す粒子構造の写真。

【図11】原料として四塩化チタンを用いた場合において、アルコールの種類による沈殿温度の変化を示すグラフ。

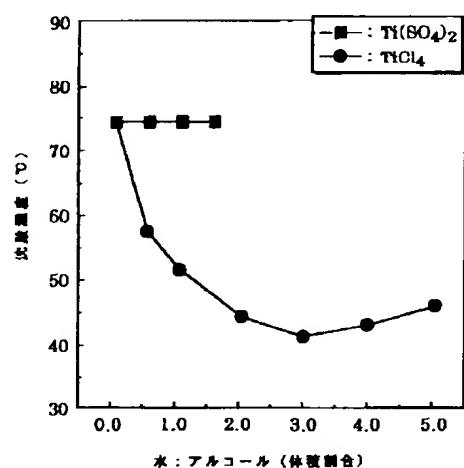
【図12】水と1-プロパノールの混合溶媒中の四塩化チタン溶液をマイクロ波で加熱することによって形成された沈殿粒子の粒子構造の写真。

40 【図13】反応時間による沈殿量の変化を示すグラフ。

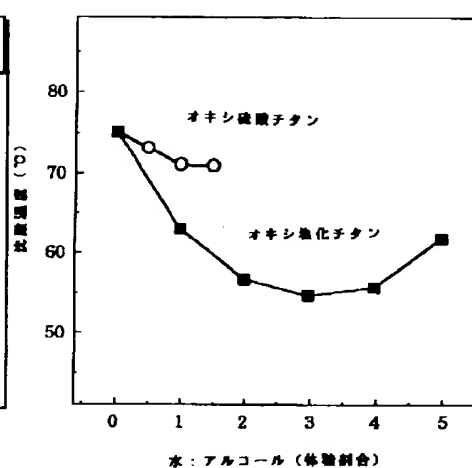
【図14】非晶質の水酸化チタンを水熱結晶化して得られた結晶質のチタニア生成物のX線スペクトルを示す図面。

【図15】非晶質の水酸化チタンを、焼して得られた結晶質のチタニア生成物のX線スペクトルを示す図面。

【図1】



【図2】



【図4】

【図3】

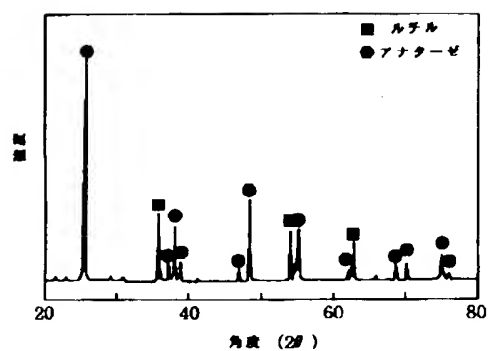
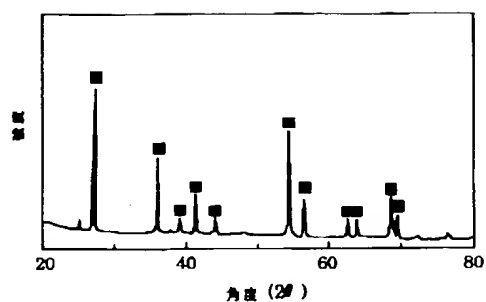
図面代用写真

図面代用写真



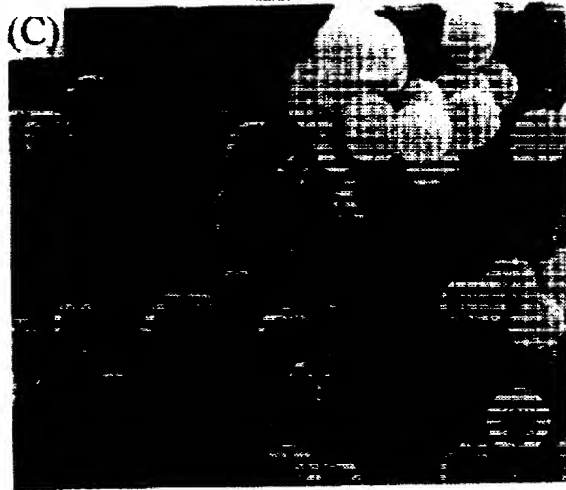
【図14】

【図15】



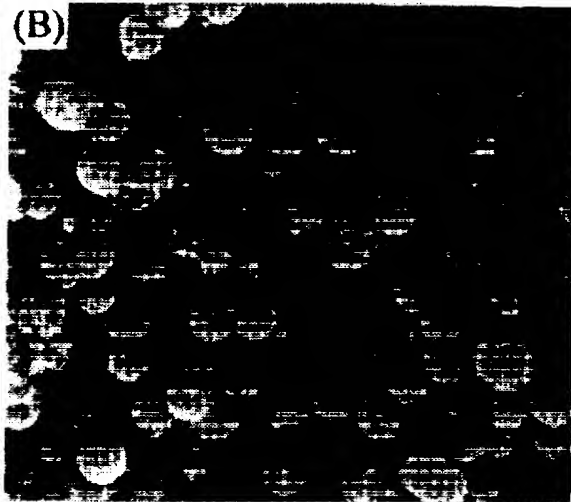
【図5】

図面代用写真



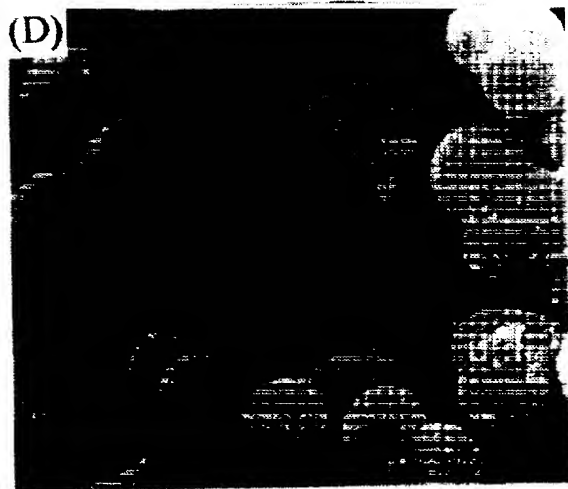
【図8】

図面代用写真

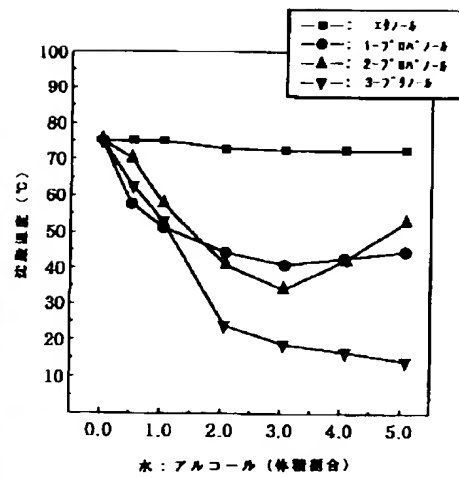


【図6】

図面代用写真



【図11】

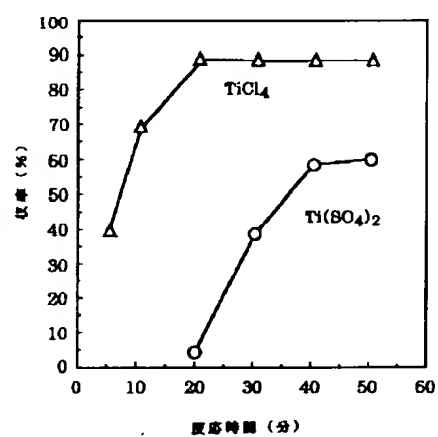


【図7】

図面代用写真

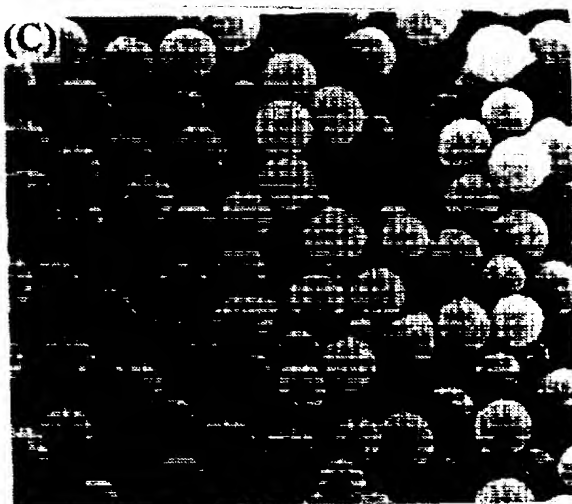


【図13】



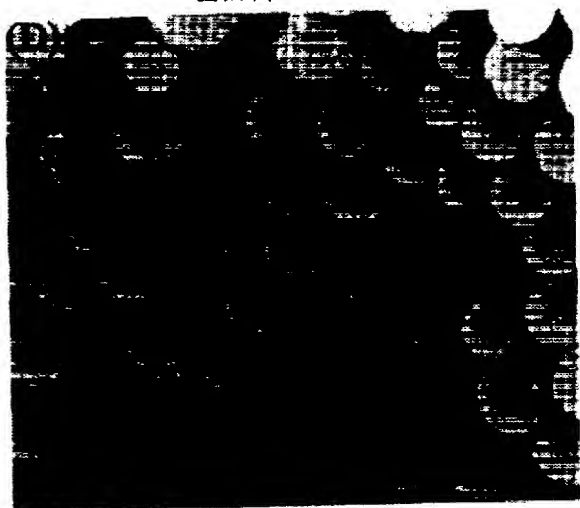
【図9】

図面代用写真



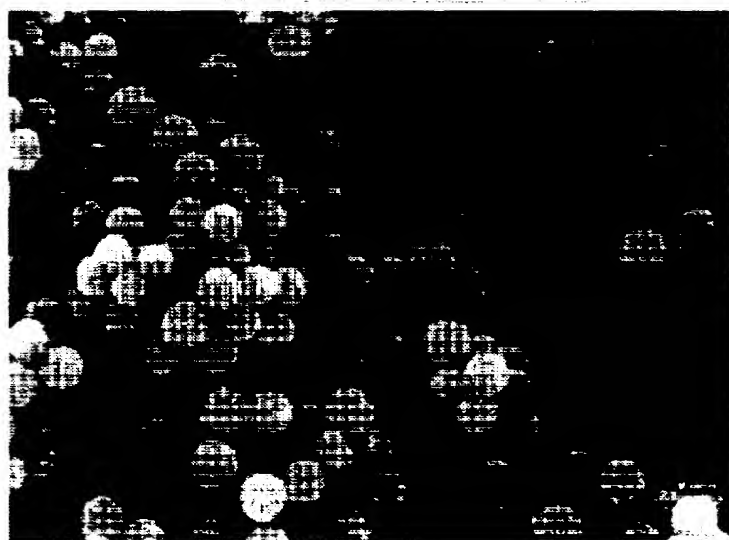
【図10】

図面代用写真



【図12】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 文 泳泰

大韓民国釜山広域市金井区富谷3洞220

18

(72)発明者 朴 洪奎

大韓民国大田広域市儒城区九城洞373-1

韓国科学技術院内